

(11)Publication number : 09-227212  
(43)Date of publication of application : 02.09.1997

C04B 33/02

(71)Applicant : TOTO LTD

(72)Inventor : NAGAYAMA HIROYUKI  
AIZAWA MASANOBU

(57)Abstract:

```

graph TD
    A["B-YAZ製造水増油"] --> C["純水"]
    A --> D["純水"]
    A --> E["DDBM・25%"]
    C --> F["60-90℃ B-YAZ製造水増油"]
    D --> G["60-90℃ 蒸留水増油"]
    E --> G
    F --> H["攪拌混合"]
    G --> H
    H --> I["片状水増油(比較含有)"]
    I --> J["原料均研"]
    J --> K["乾燥"]
    K --> L["熱分解(500℃×3hr)"]
    L --> M["ゾーラム樹脂(原料)添加"]
    M --> N["乾燥"]
    N --> O["一次炭化 1100-1400℃"]
    O --> P["空気乾燥"]
    P --> Q["二次炭化 1000℃"]
    Q --> R["B-YAZカーボナット原料粉末"]
    R --> S["スラリー調製"]
    R --> T["スラリーコート"]
    S --> T
    T --> U["焼成 1400℃"]
    U --> V["固形炭化セル"]
  
```

Powder and granular materials contg. the oxides of the various metals are obtd. by decomposing the mixture.

The process includes a primary calcining stage for calcining the powder and granular materials, a pulverizing stage for pulverizing the powder and granular materials (NiO/YSZ composite powder) after calcination and a secondary calcining stage for again calcining the pulverized powder obtd. in this pulverizing stage. The dispersibility of the respective elements is enhanced by the wet process mixing and the sinterability of the raw material powder is adjusted by the calcining stage and the grain size adjusting stage. At this time, the raw material powder is calcined plural times including the pulverization. The powder which is small in sizes, is suppressed in the sinterability and is suitable for film formation of fuel electrodes of SOFC is thereby obtd.

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
C 0 4 B 33/02 C 0 4 B 33/02

審査請求 未請求 請求項の数10 F D （全 7 頁）

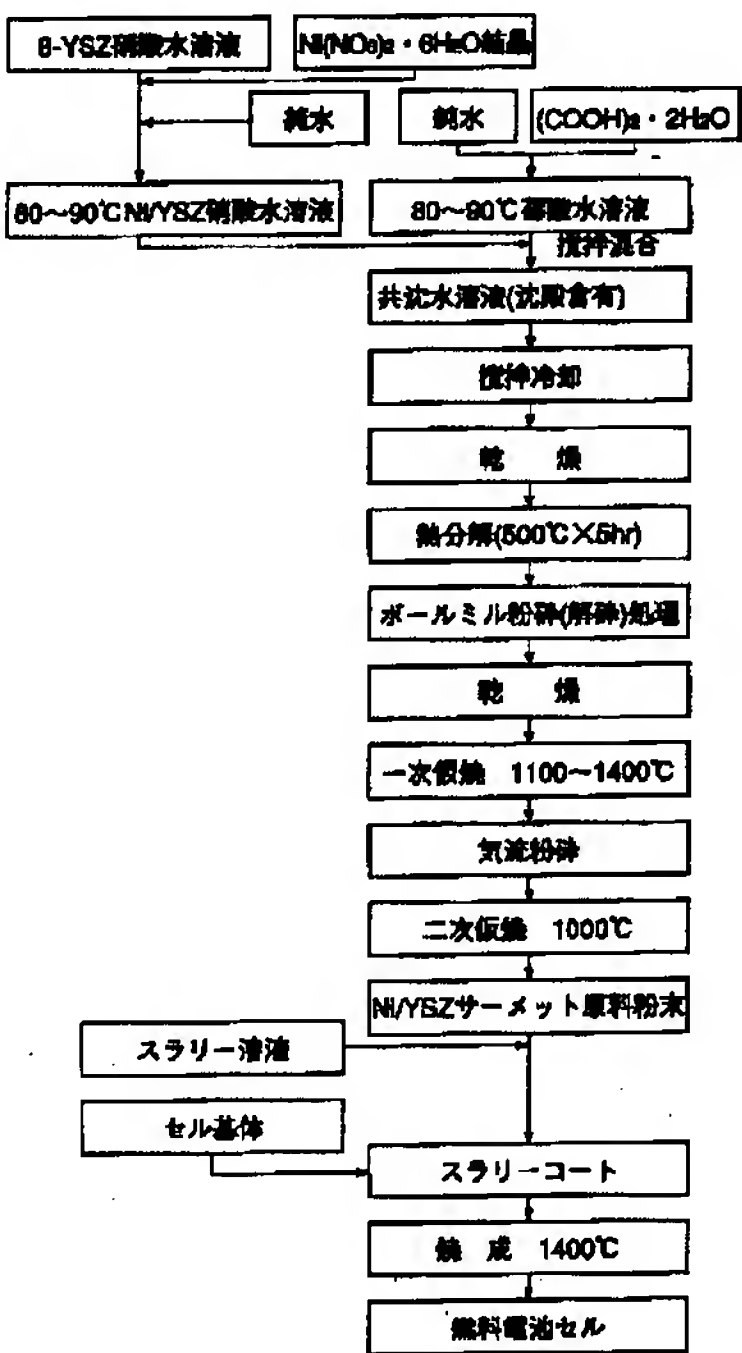
(21)出願番号	特願平8-65147	(71)出願人	000010087 東陶機器株式会社 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(22)出願日	平成8年(1996)2月28日	(72)発明者	永山 博之 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		(72)発明者	相沢 正信 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		(74)代理人	弁理士 渡部 温

(54)【発明の名称】 N i / Y S Z サーマット原料粉末の製造方法

(57)【要約】

【課題】 固体電解質型燃料電池の発電特性及び耐久性の向上に寄与し得る、粉体の組成と組織の均一性が向上しかつ焼結性が適度にコントロールされたN i / Y S Z サーマット原料粉末の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の製造方法は、湿式法により、N i、Z r、Y及び酸素を含む混合物を得る湿式混合工程と、該混合物を分解して上記各金属の酸化物を含む粉粒体を得る分解工程と、該粉粒体を仮焼する一次仮焼工程と、仮焼後の粉粒体（N i O / Y S Z 複合粉末）を粉砕する粉砕工程と、この粉砕工程で得られた粉砕粉を再度仮焼する二次仮焼工程と、を含む。湿式混合によって各元素の分散性を高め、仮焼工程と粒度調整工程で原料粉末の焼結性を調整するのである。この際、粉砕をはさんで複数回仮焼をすることによって、小径でかつ焼結性の抑制された、S O F C の燃料極の成膜用に適した粉を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 焼成・還元工程の後にNi/YSZサーメットとなるNi/YSZサーメット原料粉末(NiO/YSZ複合粉末)を製造する方法であって；湿式法により、Ni、Zr、Y及び酸素を含む混合物を得る湿式混合工程と、  
該混合物を分解して上記各金属の酸化物を含む粉粒体を得る分解工程と、  
該粉粒体を仮焼する一次仮焼工程と、  
仮焼後の粉粒体(NiO/YSZ複合粉末)を粉砕する粉砕工程と、  
この粉砕工程で得られた粉砕粉を再度仮焼する二次仮焼工程と、  
を含むことを特徴とするNi/YSZサーメット原料粉末の製造方法。

【請求項2】 焼成・還元工程の後にNi/YSZサーメットとなるNi/YSZサーメット原料粉末(NiO/YSZ複合粉末)を製造する方法であって；Niイオン、Zrイオン、Yイオンを所望割合で含む原料溶液を調整する溶液調整工程と、  
共沈溶液を上記原料溶液に混合して、上記各金属の1種以上及び酸素を含む固体物質(共沈物質)を上記原料溶液から共沈させる共沈工程と、  
該共沈物質を分解して上記各金属の酸化物を含む粉粒体を得る分解工程と、  
該粉粒体を仮焼する一次仮焼工程と、  
仮焼後の粉粒体(NiO/YSZ複合粉末)を粉砕する粉砕工程と、  
この粉砕工程で得られた粉砕粉を再度仮焼する二次仮焼工程と、  
を含むことを特徴とするNi/YSZサーメット原料粉末の製造方法。

【請求項3】 上記原料溶液が硝酸水溶液をベースとする溶液であり、  
上記共沈溶液が酢酸水溶液であり、  
各水溶液をあらかじめ60℃～沸点に昇温させてから混合する請求項2記載のNi/YSZサーメット原料粉末の製造方法。

【請求項4】 一次仮焼の仮焼条件が(800～1,250℃)×(2～10Hr)であり、二次仮焼の仮焼条件が(700～1,050℃)×(2～10Hr)である請求項1、2又は3記載のNi/YSZサーメット原料粉末の製造方法。

【請求項5】 一次仮焼の仮焼条件が(900～1,200℃)×(2～10Hr)であり、二次仮焼の仮焼条件が(800～1,000℃)×(2～10Hr)である請求項1、2又は3記載のNi/YSZサーメット原料粉末の製造方法。

【請求項6】 二次仮焼の温度が一次仮焼の温度よりも低い請求項1～5いずれか1項記載のNi/YSZサー

メット原料粉末の製造方法。

【請求項7】 上記仮焼工程を、間に粉砕工程をはさんで、合計五回以内繰り返す請求項1～6いずれか1項記載のNi/YSZサーメット原料粉末の製造方法。

【請求項8】 一次仮焼後の粉砕時に粒径を2μm以下とする請求項1～7いずれか1項記載のNi/YSZサーメット原料粉末の製造方法。

【請求項9】 上記NiO/YSZ複合粉末のNiO/YSZ組成が30/70～70/30の範囲にある請求項1～8いずれか1項記載のNi/YSZサーメット原料粉末の製造方法。

【請求項10】 請求項1～9いずれか1項記載のNi/YSZサーメット原料粉末の製造方法により製造されたNi/YSZサーメット原料粉末を、スラリーコート法によりYSZ固体電解質膜上に成膜する工程を含むことを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体電解質型燃料電池(以下SOFCとも言う)の燃料電極材料等に用いられるNi/YSZサーメット原料粉末の製造方法に関する。特に、SOFCの発電特性及び耐久性の向上に寄与し得る、粉体の組成と組織の均一性が向上しかつ焼結性が適度にコントロールされたNi/YSZサーメット原料粉末の製造方法に関する。さらには、そのようなNi/YSZサーメット原料粉末を用いたSOFCの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】SOFCの燃料電極用材料を例にとって従来技術を説明する。SOFCの燃料電極用材料としては、NiOとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ZrO<sub>2</sub>(YSZ)とを混合複合化した複合粉末の焼結膜が主に用いられている(特開昭61-153280、特開昭61-198570等)。なお、焼結膜中のNiOは、SOFCの運転中に還元されてNiとなり、該膜はNi/YSZサーメット膜となる。

【0003】このようなNi/YSZサーメット用の原料粉末の製造方法としては、一般的に、NiO粉とYSZ粉を両者とも固体の状態で混合し、その後昇温(仮焼)して若干焼結することにより複合化する方法(固体混合法)が採られている。さらに、仮焼後に複合粉を粉砕してスラリー塗布用の原料粉末を得る方法も知られている(特開平6-295731)。混合方法としては、ボールミルを用いるものや、メカノケミカル的機械混合によるものが知られている。また、Ni、Zr、Yをイオン状態で混合し、これを熱分解する方法も提案されている(特開平7-29575)。

【0004】Ni/YSZサーメットは、各成分(NiとYSZの)が交錯した微構造を有するが、Niが網目のようにつながっているものは導電性が良く、NiやY



SZ粒の凝集が生じて、Niの網目が切断されているものは導電性が悪い。SOFCの燃料電極の導電性が悪いとSOFCの発電効率は低下する。したがって、NiやYSZの凝集がなく、Niの網目構造がしっかりと形成されうるようなNiO/YSZ複合粉末が求められる。さらに、NiはSOFCの運転中にも焼結凝集を起こそうとするので、Niの網目は均一でなければならないという要請もある。なおNiが凝集すると、Ni、固体電解質、気相（燃料ガス）の三相界面が減少して酸素イオンと燃料ガスとの反応が低下するという不利も伴う。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述の従来の製造方法にあっては、次のような問題があった。

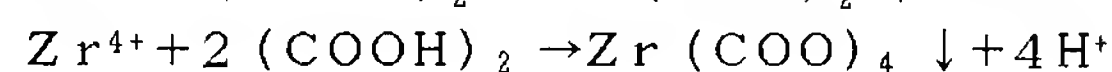
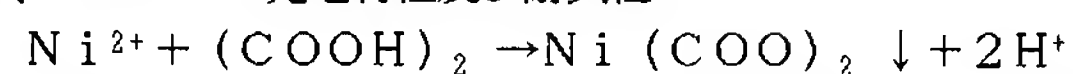
ボールミル混合法：混合粉のうち、比重の大きな成分(NiO)や粒径の大きな成分が沈降して、粉末の組成むらが起こりやすい。特に、液体を媒体として湿式混合を行う場合、混合処理後の乾燥工程で、このような沈降現象が起こりやすい。スラリー状態から噴霧乾燥等を行っても、粒径差や比重差によって堆積速度が異なってくるので均一な粉体を得ることは困難である。また、SOFCの燃料極に適していると考えられている数 $\mu\text{m}$ 以下の粉体を混合する場合には、乾式混合では粉体の凝集を一次粒子レベルで解くことは困難である。

【0006】メカノケミカル的機械混合：この方法は、一例を挙げれば、容器中に回転刃が設置され、容器または回転刃自体の回転による遠心力、攪拌によって粉末混合を促進するものである。このとき自然発生する熱により自然に温度が上がった状態、または強制的に温度を上げた状態で粉末同士の混合を行う。つまり熱によって粉末間の結合を促進させることがメカノケミカル手法の大きな特徴である。そして、この手法は、主には粗粉体と微粉体との混合において、粗粉体表面上に微粉体を吸着させて、殻と核から構成される複合粉末を作成する表面改質手法として今日広く用いられるようになってきている。

【0007】しかし、このメカノケミカル表面改質手法は、粗粒子表面に微粒子を固着させるといった粒径差を利用する場合が多く、そのために使用原料に制限が加えられ、同等の粒径を有する材料間の混合といった目的に対しては効果は発揮され難い。

【0008】熱分解法等の湿式法による原料粉は、固体混合法による粉体よりは均一性に優れる。しかし、粉の粒径のみならず、焼結性（収縮率、BET値等）を制御しなければ、燃料電極の焼成時における焼成収縮によりセルの基体に加わる応力や、NiOのNiへの還元収縮時の応力によって発生するクラック等によって、形成された膜が電極として機能しなくなる。

【0009】本発明は、SOFCの発電特性及び耐久性



の向上に寄与し得る、粉体の組成と組織の均一性が向上しかつ焼結性が適度にコントロールされたNi/YSZサーメット原料粉末の製造方法を提供することを目的とする。

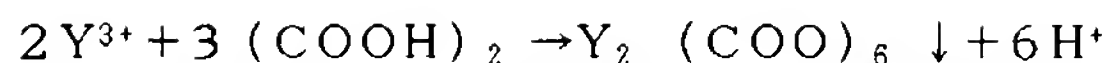
#### 【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明のNi/YSZサーメット原料粉末の製造方法は、焼成・還元工程の後にNi/YSZサーメットとなるNi/YSZサーメット原料粉末(NiO/YSZ複合粉末)を製造する方法であって、湿式法により、Ni、Zr、Y及び酸素を含む混合物を得る湿式混合工程と、該混合物を分解して上記各金属の酸化物を含む粉粒体を得る分解工程と、該粉粒体を仮焼する一次仮焼工程と、仮焼後の粉粒体(NiO/YSZ複合粉末)を粉砕する粉砕工程と、この粉砕工程で得られた粉砕粉を再度仮焼する二次仮焼工程と、を含むことを特徴とする。つまり、湿式混合によって各元素の分散性を高め、仮焼工程と粒度調整工程で原料粉末の焼結性を調整するのである。この際、粉砕をはさんで複数回仮焼をすることによって、小径でかつ焼結性の抑制された、SOFCの燃料極の成膜用に適した粉を得ることができる。すなわち、このような粉を用いて成膜した燃料極は、導電性、通気性、耐久性に優れたものとなる。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の一態様のNi/YSZサーメット原料粉末の製造方法は、焼成・還元工程の後にNi/YSZサーメットとなるNi/YSZサーメット原料粉末(NiO/YSZ複合粉末)を製造する方法であって、Niイオン、Zrイオン、Yイオンを所望割合で含む原料溶液を調整する溶液調整工程と、共沈溶液を上記原料溶液に混合して、上記各金属の1種以上及び酸素を含む固体物質（共沈物質）を上記原料溶液から共沈させる共沈工程と、該共沈物質を分解して上記各金属の酸化物を含む粉粒体を得る分解工程と、該粉粒体を仮焼する一次仮焼工程と、仮焼後の粉粒体(NiO/YSZ複合粉末)を粉砕する粉砕工程と、この粉砕工程で得られた粉砕粉を再度仮焼する二次仮焼工程と、を含むことを特徴とする。なお、前述のとおり、湿式混合工程→熱分解によりNi、Zr、Yの酸化物を含む粉粒体を得ることとしてもよい。しかし、共沈粉の方が粒径の均一性、組織の均一性に優れるので好ましい。

【0012】この態様（共沈法）のNi/YSZサーメット原料粉末の製造方法においては、原料溶液として硝酸水溶液をベースとする溶液を用い、共沈溶液として稀酸水溶液を用いることができる。この場合、以下のような共沈反応が生じる。



【0013】上記態様のNi/YSZサーメット原料粉末の製造方法においては、原料溶液及び共沈溶液をあらかじめ60℃～沸点に昇温させてから混合することが好ましい。上記反応のうち酢酸Niの沈降反応は、一般的には、常温においては生じにくい。そのため、均一な組成の共沈物質を得にくい。それに対して、上記温度域においては、上述の3反応がほぼ均等に起こるため、均一に成分が分散した共沈物質を能率よく得ることができる。

【0014】本発明のNi/YSZサーメット原料粉末をSOFCの燃料電極材として用いる場合には、該粉末中におけるNiOとYSZとの重量比が30：70～70：30であることが好ましい。YSZの比が70を越えると粉末の焼成膜の導電率が低くなるので好ましくない。このような観点からは、上記混合物（原料溶液）中における酸化ニッケル重量（換算値）と、YSZ重量（換算値）との比が、50：50～70：30であることがより好ましい。しかし、固体電解質膜と燃料極との間の傾斜層用としては、低Niのものが、膜そのものの導電率は小さいが、高Ni含有層と電解質との間の熱膨張差に起因する応力を緩和できるので好ましい。

【0015】本発明のNi/YSZサーメット原料粉末をSOFCの燃料電極材として用いる場合には、Ni/YSZサーメット原料粉末の粒径を0.1～10μmとすることが好ましい。ガス透過性と導電率とのバランスが良好だからである。この際、燃料電極の上層を比較的粗い粒を用い、下層を比較的細かい粒を用いて形成することもできる。また、その場合、Ni/YSZサーメット原料粉末のBET値を0.8～12.0とすることが好ましい。BET値がこれより大きい場合には焼結が進んで焼成クラックが入りやすくなり、またこれよりも小さい場合には、焼結させるために焼成温度を上げる必要がある。しかし、SOFCのセル作製においては、セルを構成する他の材料と焼成温度の整合をとらなければならず、燃料極の焼成温度は、その燃料極を塗布する基板の焼成温度以下とする必要があるので、燃料極の焼成温度を上げることは制限がある。

【0016】本発明のNi/YSZサーメット原料粉末の製造方法においては、二次仮焼した後に、所望の粒度やBET値が得られないときには、さらに粉砕、三次仮焼、粉砕、四次仮焼、粉砕、五次仮焼へと進んでもよい。ただし、回数を繰り返しても粉砕によって微粒化されるので粉体特性はある粒度、BET値に収束するので大きな変化は現れなくなり、その処理効果は小さいものとなる。また、工程数が増えるので製造条件上コスト高となってくる。さらに、粉の形が丸みを帯びたものとなり焼結性が低くなった場合には、SOFCセル基板の焼成温度以上に昇温しなければ燃料極膜を成膜できない状況になる可能性がある。このような理由から、工程繰り

返し数は5回以下に留めることが好ましい。

【0017】仮焼条件については一次仮焼の条件が（800～1,250℃）×（2～10hr）であり、二次仮焼の条件が（700～1,050℃）×（2～10hr）が好ましい。さらには一次仮焼の仮焼条件が（900～1,200℃）×（2～10hr）であり、二次仮焼の仮焼条件が（800～1,000℃）×（2～10hr）がより好ましい。その理由は、一次仮焼の際には、800℃以下の熱処理（仮焼）温度であると、硝酸成分が残る可能性があって原料粉末の純度が落ちることと、このような熱処理の場合には、粉末が結晶化せずに焼結も進まない微粒子のままの状態で残り、後のSOFC燃料極成膜（焼成）の際に過剰に焼結して剥離やクラックの原因となるからである。また、1,250℃以上の仮焼では仮焼粉が固くなるので次工程での粉砕効率が低下し、製造工程上好ましくない。二次仮焼の際には、温度が700℃以下では、粉末が殆ど焼結しないので二次仮焼の効果が小さい。また、1,050℃以上であると、焼結が進んで再び粒径の大きな粉体となり易い。したがって、二次仮焼後の粒径がSOFCセルへの成膜に好ましい粒度範囲に納まるように制御することが重要である。二次仮焼の温度は一次仮焼の温度よりも低くする、つまり一次仮焼よりも二次仮焼の条件を穏やかにすることが一般的である。なぜならば、二次仮焼条件が高温、長時間であれば、一次仮焼終了粉よりも粒径の大きな粒子が生成し、SOFCセルへの成膜に好ましくないからである。

【0018】また、本発明のNi/YSZサーメット原料粉末をSOFCの燃料電極材として用いる場合には、一次仮焼後の粉砕時に粒径を2μm以下とすることが好ましい。このとき、粉砕粒径が大きいと次工程の二次仮焼にてより大きな粒子が生成し、SOFCセルへの成膜材料として好ましくない。仮焼後あるいは粉砕後に必要に応じて分級を行ってもよい。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。図1は、本発明の標準的な実施例に係るNi/YSZサーメット原料粉末の製造方法及びその評価方法の工程を示すフローチャートである。このフローチャートを参照しつつ説明する。

【0020】(1) 原料溶液調整：YSZ原料としての硝酸ジルコニウム・イットリウム水溶液（8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有、酸化物換算含有量23.4wt%）、NiO原料としての硝酸ニッケル6水和物結晶、共沈物質濃度を調整するための純水をNiO/YSZ組成が65/35wt%となるように混合し、よく攪拌した。

【0021】(2) 共沈溶液調整：本実施例においては、共沈溶液として酢酸水溶液を用いた。容器に純水を取り、約80℃程度に加熱する。この温水を攪拌しながら酢酸2水和物結晶を徐々に添加して溶解し、80℃～9

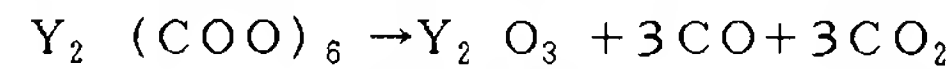
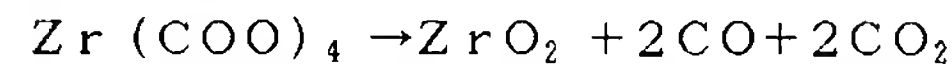
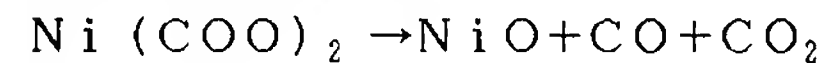
0℃に保持した。硝酸水溶液の量については、共沈工程において金属イオンが完全に沈殿するように、硝酸量を化学量論比よりもわずかに過剰となるようすることが好ましい。今回の過剰量は約5mol%とした。

【0022】(3) 溶液混合→共沈：硝酸ニッケルと硝酸水溶液を室温で反応させても硝酸ニッケル結晶は生成しにくい。したがって、硝酸ニッケルは硝酸塩などのニッケル含有水溶液を加熱した状態で硝酸を加えることで生成速度が速くなる。原料溶液(NiO/YSZ複合粉末水溶液)を80℃～90℃に加熱し、これを80℃～90℃に加熱保持した硝酸水溶液中に、よく攪拌しながら徐々に添加していくことで、硝酸共沈法による沈殿生成を行った。反応により、粉体が生成するので、溶液の攪拌にはトルクのある攪拌機を使用することが好ましい。この共沈反応により溶液は発熱反応を起こすので、反応後は溶液温度が初期状態よりも10～20℃程度上昇することが普通である。全溶液を混合し終えた後、室温まで攪拌を継続しながら自然冷却した。

【0023】(4) 乾燥：乾燥機内に反応物を静置し、120℃の熱風を送り沈殿物の水分を蒸発させた。この際に、ろ過装置を用いて粉体(沈殿)と水分を分離しても構わない。

(5) 熱分解：乾燥後の試料は500℃、5時間の熱処理

により、硝酸成分と残留硝酸を除去した。その際の反応は以下と推定される。



【0024】(6) 粉碎(解砕)：2φと3φのPSZボールを用いた湿式粉碎処理を行った。これは、二次粒子の粉碎と均一化を目的とする。ただし、本共沈法による粉末は、湿式レーザー回折粒度分布測定によれば、1μm以下の粒子が全体の約80%を占め、二次粒子の大きなものでさえその粒径は10～20μmにあることから、このボールミル粉碎処理を省略することも可能である。

【0025】(7) 一次仮焼：得られた粉末を、1100℃×5hr、1150℃×5hr、1200℃×5hr、1400℃×5hrの各条件で一次仮焼(熱処理)を行った。仮焼時には、主にNiOの微粉が焼結現象により他のNiO粉に合体する。また、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がZrO<sub>2</sub>に徐々に固溶して結晶化する。一次仮焼後の粉粒径、BET値を表1に示す。

【0026】

【表1】

表1 実施例

粉 体 名	A 1	A 2	A 3	A 4
一 次 仮 焼	1,100℃×5hr	1,150℃×5hr	1,200℃×5hr	1,400℃×5hr
粉 碎 処 理	気流粉碎	気流粉碎	気流粉碎	気流粉碎
特 記	粉碎容易	粉碎容易	粉碎時間要	粉碎困難
二 次 仮 焼	1,000℃×5hr	1,000℃×5hr	1,000℃×5hr	1,000℃×5hr
成膜体導電率	1,400S/cm	1,600S/cm	1,400S/cm	1,300S/cm
発電出力密度		0.5W/cm <sup>2</sup>		
粉 体 名	A 1	A 2	A 3	A 4
一次仮焼粒径	10~150μm	10~150μm	30~200μm	50~500μm
一次仮焼BET値	3.3m <sup>2</sup> /g	2.2m <sup>2</sup> /g	0.9m <sup>2</sup> /g	0.6m <sup>2</sup> /g
粉碎粒径	0.2~1.4μm	0.3~1.4μm	0.3~1.6μm	0.3~2μm
粉碎粉BET値	3.5m <sup>2</sup> /g	2.5m <sup>2</sup> /g	2.5m <sup>2</sup> /g	2.2m <sup>2</sup> /g
二次仮焼粒径	0.3~5μm	0.3~5μm	0.3~5μm	0.3~5μm
二次仮焼BET値	2.6m <sup>2</sup> /g	2.2m <sup>2</sup> /g	2.2m <sup>2</sup> /g	2.2m <sup>2</sup> /g

【0027】(8) 粉碎：以下諸元の気流粉碎により一次仮焼した粉を径2μm以下に粉碎した。粉碎後の粒径及びBET値についても表1に示す。なお、粉碎方法は、微粉碎が可能であれば、ボールミル粉碎等の他の手段を用いることができる。一次仮焼温度と粉碎との関係では、仮焼温度1,400℃のA4粉の場合、粒径2μm以下にするのにきわめて長時間を要し、粉碎が困難であった。

【0028】(9) 二次仮焼：粉碎した粉を1,000℃

×5hrの条件で二次仮焼した。この二次仮焼は、粉碎粉を再び軽く焼結させることにより、粉碎粉の焼結性を抑制することを目的とする。表1に示されているように、二次仮焼によってBET値が減少している。なお、A4粉において二次仮焼後もBET値が同じなのは、二次粉碎によって粉末の凝集が解かれても、1,000℃×5hrの二次仮焼では焼結が起こらないまでに一次仮焼によって粒子表面の活性低下が起こったことによる。

【0029】(10)成膜・焼成：得られたNi/YSZサ



ーメット原料粉末27部と、有機溶剤としてのエタノールを68部、分散剤としてのポリカルボン酸型高分子界面活性剤を1部、消泡剤としてのジアルキルスルホコハク酸塩を1部、バインダーとしてのセルロースを3部混合してスラリーを作製した。このスラリーをYSZ電解質の基板上にディッピングによりスラリーコートした。これを乾燥後1,400℃で焼成した。得られたサーメット膜の厚さは80μm、気孔率は27%であった。

【0030】(11)導電率測定：サーメット膜をH<sub>2</sub> 雰囲気、1,000℃×5Hrで還元後に四端子法により導電率を測定した。その結果をも表1に示す。この結果では、A2の条件の粉が最も高い導電率(1,600s/cm)を示した。従来の固体混合法による原料粉末を用いた膜では導電率は1,100s/cm近辺なので、A2の実施例の場合は、これよりも45%も向上した。

【0031】(12)セル製造・発電評価

表1に示すA2の粉末を使用して発電試験セルを作製して評価した。まず上記(10)と同様にNiO/YSZ複合粉末スラリーを作製した。これを空気極(LaSrMnO<sub>3</sub>)と電解質(YSZ)からなる基体管に塗膜、乾燥、1,400℃で焼成して、3%H<sub>2</sub> 雰囲気、1,000℃で還元処理した。燃料；11%H<sub>2</sub>O、89%H<sub>2</sub>、酸化剤；空気4倍等量、燃料利用率40%、温度1,000℃の運転条件で発電評価した結果、最大出力0.5W/cm<sup>2</sup>の高出力を示し、従来の粉末混合による粉末を用いて作製したセルの最大出力(約0.42W/cm<sup>2</sup>)より高いことが確認された。

【0032】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のNi/YSZサーメット原料粉末の製造方法は以下の効果を発揮する。

焼結性の抑制された微粉を作製できるので、細粒・多孔質のNi/YSZサーメットを得ることができる。そのため、微細構造、通気性、導電性を合せもつ燃料極用サーメットを提供でき、SOFCの発電性能を向上することができる。

同じ組成の従来粉体よりも導電率が大きいのので、SOFC燃料電極を薄膜化することができ、それによって、SOFCの発電性能を向上することができる。

焼結体及び焼成膜の組織の分散性に優れているため、高温環境下においてもNiやYSZの凝集が生じないため、導電特性の経時劣化を防止し信頼性を向上することができる。

SOFCセルを作製する際の焼成温度の制約から、要望される特性を有する粉体を得る為にも熱処理と粉碎の繰り返しによる粉体調整は有効である。

燃料極自体の層構成要素別に熱処理、粉碎条件を変えることで、各層に最適な焼成条件を有する粉体を与えることができ、電極特性を良好なものに保つことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例にかかるNiO/YSZ複合粉末の製造及び評価工程の一例を示す図である。

( 7 )

特開平9-227212

【図1】